

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2772494号

(45) 発行日 平成10年(1998) 7 月 2 日

(24) 登録日 平成10年(1998) 4 月 24 日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 2 3 C 16/02		C 2 3 C 16/02
B 2 3 P 15/28		B 2 3 P 15/28 A
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26
C 3 0 B 29/04		C 3 0 B 29/04 Q

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平6-513987	(73) 特許権者	999999999 大阪ダイヤモンド工業株式会社 大阪府堺市鳳北町 2 丁 80 番地
(86) (22) 出願日	平成 5 年 (1993) 12 月 8 日	(72) 発明者	松本 寧 大阪府堺市鳳北町 2 丁 80 番地 大阪ダイ ヤモンド工業株式会社内
(86) 国際出願番号	P C T / J P 9 3 / 0 1 7 7 9	(72) 発明者	西村 一仁 大阪府堺市鳳北町 2 丁 80 番地 大阪ダイ ヤモンド工業株式会社内
(87) 国際公開番号	W O 9 4 / 1 3 8 5 2	(72) 発明者	富森 紘 大阪府堺市鳳北町 2 丁 80 番地 大阪ダイ ヤモンド工業株式会社内
(87) 国際公開日	平成 6 年 (1994) 6 月 23 日	(74) 代理人	弁理士 青木 秀實 (外 1 名)
審査請求日	平成 7 年 (1995) 9 月 11 日	審査官	吉水 純子
(31) 優先権主張番号	特願平4-351955		
(32) 優先日	平 4 (1992) 12 月 8 日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超硬質膜被覆部材及びその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】超硬合金基材の表面にダイヤモンド及び／またはダイヤモンド状炭素よりなる超硬質膜を形成してなる部材において、該基材は基材表面より 30 μm の範囲内に、硬質相粒子間の間隔が原基材のそれより狭小で、結合相金属の含有量が少ない部分を有することを特徴とする超硬質膜被覆部材。

【請求項 2】超硬質膜表面は研磨されてなることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の超硬質膜被覆部材。

【請求項 3】超硬合金基材表面に熱処理を施し、該基材表面上に結合相金属を主成分とする半球状の析出物を生成する工程を経た後、同表面上に化学的気相合成法によりダイヤモンド及びまたはダイヤモンド状炭素を生成することを特徴とする超硬質膜被覆部材の製造方法。

【請求項 4】炭素原子が存在する雰囲気中で超硬合金基

2

材表面に熱処理を施して、該表面上に結合相金属を主成分とする半球状の析出物並びに炭素を主成分とする堆積物を生成せしめ、該表面上に生じた堆積物を除去するか、又は更に析出物の一部または全部を除去した後、同表面上に化学的気相合成法によりダイヤモンド及びまたはダイヤモンド状炭素を生成することを特徴とする超硬質膜被覆部材の製造方法。

【請求項 5】熱処理と堆積物又は堆積物及び析出物の除去を 2 回以上行うことを特徴とする請求の範囲第 4 項記載の超硬質膜被覆部材の製造方法。

【請求項 6】水素原子が存在する雰囲気中又は低真空中で超硬合金基材に熱処理を施して、該基材表面上に結合相金属を主成分とする半球状析出物を生成する工程を経た後、同表面上に化学的気相合成法によりダイヤモンド及び又はダイヤモンド状炭素を生成することを特徴とす

BEST AVAILABLE COPY

る超硬質膜被覆部材の製造方法。

【請求項7】超硬合金の熱処理を熱フィラメントCVD装置で行うことを特徴とする請求の範囲3、4、5、又は6項記載の超硬質膜被覆部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、切削・耐磨工具、耐磨部品、光学部品、電子材料として用いられる超硬質膜被覆部材に関し、超硬合金の表面に化学的気相合成法によりダイヤモンド及び

背景技術

化学的気相合成法で超硬合金表面へダイヤモンドを被覆するとき、結合相のコバルト上に無定形炭素が生成されやすく、ダイヤモンドの生成が阻害される。その解決策として、酸によるエッチング処理や、基材表面より一定の深さ結合相金属を除去する処理を施すと、ダイヤモンド膜を生成できること、およびダイヤモンド膜と基材との付着強度を著しく改善しうる事が開示されており、その代表例として特公昭63-20911号公報がある。

さらに、特開昭63-100182号公報で結合相となるコバルトを1～4重量%に減らした超硬合金がダイヤモンド被覆基材として適していることが開示されているが、この低コバルト超硬合金でも酸によるエッチングでコバルトを除去することが必要とされている。

また、結合相の除去法として、酸による方法以外に弗化炭素プラズマ中でドライエッチングする方法、水素、アルゴンガスなどでスパッタエッチングする方法が特開昭62-67174号公報に開示されている。

他方、上記のような結合相を除去することなく付着強度を高める方法として中間層を形成する方法が提案されている。その例として、超硬合金などの基材の表面にIVa、Va、VIa族元素の炭化物、窒化物、ホウ化物等、或はこれらの化合物、混合物からなる層を形成しその上にダイヤモンド膜を設ける特公昭63-1280号公報などがある。

また、超硬質膜の膜厚は特開平1-242491号公報では20μmを超えると膜中の熱応力により膜が剥離するので好ましくないと記載されている。

上述のようにダイヤモンド膜の付着強度の向上については多くの提案が見られるが、未だ十分な品質を備え、工業生産にも適する方法は見いだされておらず、その確立が求められている。

すなわち、酸でエッチング処理した超硬合金では超硬合金表層部の結合相が除去されているため、基材とダイヤモンド膜の界面に存在するWC粒子が必ずしも強固に保持されているとはいえない。かかる表面に成膜されたダイヤモンド膜の付着強度は十分でなく、その切削工具としての用途は低（12%以下）シリコン-アルミニウム合金、グラファイト、炭素繊維強化プラスチック、未焼結セラミック成形体などに限定され、18～20%Si-Al合金

の断続切削や、長時間にわたる高送り及び深切り込みなどの重切削には耐えられない。

さらに、酸でエッチングした超硬合金上に15μmに近いダイヤモンド膜を被覆すると膜は自然に剥離する。従って、従来法での膜の厚さは剥離対策上0.1～5μmにしかできないため、たとえダイヤモンド膜の剥離が起これなくても工具寿命を判定する逃げ面摩耗（Vb）量が所定量に達する前に基材が露出してしまい、自ずと工具寿命に限界がある。

本発明は、高い付着力を有する超硬質膜被覆超硬合金を提供し、かつ厚い膜を被覆することによりさらに寿命の長い超硬質膜被覆超硬合金並びにその製造方法を提供し、従来の問題を解決しようとするものである。

発明の開示

発明者等は超硬合金の結合相をエッチングにより除去する前工程を経ることなく熱処理を施すことにより超硬質膜の被覆を可能ならしめること、かつ基材表面部の熱膨張係数をダイヤモンドのそれに近づけることにより付着力の強い厚い超硬質膜を超硬合金へ被覆する研究を行い、

1) 超硬合金基材を熱処理またはその繰り返しを行うと、基材表面に結合相金属を主成分とする半球状の析出物が生成される。

2) 上記熱処理工程を1回以上繰り返す前処理を行った後、超硬質膜を被覆すれば付着力の優れた20μmを超える超硬質膜被覆超硬合金が得られる。

3) 炭素原子含有雰囲気中で熱処理を施すと、基材表面に半球状の析出物と炭素を主成分とする堆積物が生成される。熱処理と堆積物の除去を1回以上繰り返した後成膜すれば、付着力が強く厚い超硬質膜が得られる。

4) 上記2及び3の熱処理を施した超硬合金基材の表面から30μmの範囲内に結合相の含有量が低下した部分を有しているが、硬質相粒子間の間隔は原基材のそれより狭小となり基材の強度は低下していないので断続切削や高送り、深切り込みの重切削に耐える強度を有する。また基材表面の熱膨張係数はこれにより小さくなりダイヤモンドのそれに近づくのである。

5) 超硬質膜被覆部材としては、上記基材表面部の構成や超硬質膜と基材表面との界面に存在する析出物により付着力が向上される。

以上（1）～（5）に示される知見を得ることによって、次の実施例に詳述する本発明を完成するに至ったものである。

なお、上述の本発明手段や以下の実施例はいずれも従来技術との比較によりWC-Co系に代表される市販の汎用超硬合金を基材とするものについて示したが、遊離炭素を含有するもの、焼結肌のままのもの、さらにはコバルト以外の結合相金属を用いた他の超硬合金を基材とするものについても実施できることはいうまでもない。また、実施例に示した実施工程において、例えば後述する

5の成膜前の基材表面に傷付け処理を行うなど、既知のあるいは新しい工程を付加しても差し支えない。特に超硬合金の表面粗さが $0.2\mu\text{mRa}$ 以下のものについては熱処理に先立つ傷付け処理が不可欠となる。

図面の簡単な説明

図1は本発明の実施例において、熱処理及び成膜に用いた熱フィラメントCVD装置の概略断面図である。

図2は炭素原子含有雰囲気中で熱処理を施した超硬合金基材の粒子構造を示す表面部の2次電子像である。

図3は図2を説明するための模式図である。

図4は図2の表面上に生成したダイヤモンドが生成される初期の組織写真である。

図5は図4よりさらにダイヤモンドの生成が進んだ状態を示す組織写真である。

図6a,b,cは超硬合金基材とダイヤモンド膜の界面の組織を示す組織写真である。

図7は超硬合金基材の表面部の粒子構造を対比して示す表面部断面の2次電子像である。

図8は熱処理温度と析出物の生成状態を示す図表である。

図9は熱処理時間と析出物の生成個数、大きさを示す図表である。

図10は熱処理した超硬合金基材表面の反射電子像である。

図11a,b,cは図10を拡大し分析した像である。

図12,13はそれぞれ市販並びに本発明実施例工具の切削試験後の切れ刃の2次電子像である。

図14,15,16及び17はいずれも比較例並びに本発明実施例における切削試験結果を示す図表である。

図18は比較例並びに本発明実施例における生成膜の厚さを示す図表である。

発明を実施するための最良の形態

超硬合金基材としては市販のWC-4%Coの超硬チップの第1グループとWC-25%Coの超硬チップの第2グループを用い、次の実施工程を行った。

1.熱処理→2.除煤→3.熱処理→4.除煤→5.成膜→6.研磨

各実施工程の詳細については後述するが、各工程の主要な条件は次の通りである。

1,3.熱処理 使用装置 (A群)図1に示す熱フィラメントCVD装置 40

(B群)ガス浸炭炉

(A群) (B群)

雰囲気 $\text{H}_2-1\%\text{CH}_4$ $\text{H}_2-3\%\text{C}_2\text{H}_2$

圧力 100Torr 1atm

温度 900℃ 900℃

保持時間(分) (共通)1,3,5,15,30,45,90,180,270.

2,4.除煤(共通) 綿棒で基材表面に生じた煤(堆積

物)をぬぐいとる。

5.成膜(共通) 使用装置 図1に示す熱フィラメントCVD装置

雰囲気 $\text{H}_2-1\%\text{CH}_4$

圧力 100Torr

基材温度 900℃

反応時間 15時間

7.研磨(共通) #800(30 μm) レジンボンドダイヤモンドホイールで研磨

10 各実施工程の詳細

1,3熱処理

使用した装置は1図に示す構成のCVD装置で、1は反応容器、2は雰囲気ガスの導入バルブ、3はタングステンフィラメント、4は基材支持用冷却台、5は超硬合金基材、6はガスの排出バルブである。

タングステンフィラメントにはAC120V×120Aを印加し、温度2150～2200℃とした。

該フィラメントと基材との間の距離は10mmで、基材温度は前記のように900℃である。

20 第1グループの基材にA群の熱処理を施したものの基材表面部断面の2次電子像を図2に示す。図3はその模式図である。

熱処理により結合相11のコバルトは基材表面に析出するが、基材表面全体に広がらず半球状の析出物12として盛り上がる。逆に基材中には析出により結合相金属の含有量が少ない部分13が生じる。

この含有量の少ない部分は、基材表面から30 μm 以内程度で観察される。この部分では硬質粒子15であるWC粒子が再配列を起こし、WC粒子の間隔が内部よりも狭小となっている。

析出物12の生成状態は次の通りで、A群では熱処理10分以上でコバルトの析出物が観察できる。なお、14は基材表面上に堆積した煤、16は生成ダイヤモンドである。

7

熱処理による析出物の生成の有無及び10μm膜厚の成膜の可否

8

熱処理時間(分)		0	5	10	15	30	45	90	180	270
第1グループ基材										
析出物	A群	無	無	有	有	有	有	有	有	有
	B群	無	無	—	無	—	無	—	有	有
第2グループ基材										
析出物	A群	無	無	有	有	有	有	有	有	有
	B群	無	無	—	無	—	無	—	有	有
第1グループ基材										
成膜可否	A群	—	不可	可	可	可	可	可	可	可
	B群	無	不可	—	不可	—	不可	—	可	可
第2グループ基材										
成膜可否	A群	全て不可								
	B群	全て不可								

2.4除煤

除煤により堆積物のほぼ全てを除く。この際析出物12の殆どはその儘残る。

析出物は結合相金属であるコバルトを主成分とし、これに微量のタングステンや炭素などが含まれるもので、析出物表面に堆積物が付くと析出物の成長が止まるので、この堆積物を除く除煤を行うことが好ましいわけである。析出物の生成はA群の熱処理90分、除煤2回で十分である。なお、熱処理温度は500～1300℃の間で熱処理の保持時間との兼ね合いで適度に選定されるが、次工程の成膜温度より高いことが良い結果を生む。

5 成膜

図4で理解されるようにダイヤモンドの核の発生は析出物の周辺及び析出物のない部分の基材表面で始まる。その後、図5に示すようにダイヤモンド膜が析出物を包みこみ基材表面を覆う。

図6a,b,cは基材とダイヤモンド膜の界面の断面の写真で、それぞれ同一場所のaは2次電子像、bはCoのKαのX線イメージ像、cはWのLαのX線イメージ像である。

X線像は同一のLiF結晶で受光している。2次電子像から基材とダイヤモンド膜との境界を特定できる。タングstenはダイヤモンドとの境界線が明確であるのに対し、コバルトは境界面よりダイヤモンド側にも存在することがわかる。このダイヤモンド側で検出されるコバルトは析出物の痕跡であると思われる。

6.成膜

成膜後の表面粗さは2μmRaで、研磨により5nmRaに仕上げることができる。また、30μmの膜厚さのものでも剥離せず成膜できて、しかも研磨することができる。従来法では20μm超の膜の研磨はおろか付着力の良い膜を製作することすら不可能であった。

前記した基材の第1,第2グループより別に第3のものを実施例工程を変えたものについてさらに試作を行った結果、卓越した成膜を得た。以下にその第3のものについて示す。

第3のものにおいて用いた超硬合金基材は市販のWC-6%Coの超硬合金チップ1/2”である。

実施工程

0.基材の前加工→1.熱処理→2.除煤→3.熱処理→4.除煤→5.成膜→6.研磨→7.切削試験

20 工程別条件

0.基材の前加工

傷つけ #80のSiC粒をブラスト

脱脂 アセトン液中で超音波洗浄

1,3.熱処理条件

装置 熱フィラメントCVD装置

雰囲気 H₂-0.6%CH₄ (大気をロータリーポンプで排気後雰囲気ガスを導入)

圧力 100Torr

温度 フィラメント温度 2180℃

30 基材温度 950℃

保持時間 90分×3回

2,4.除煤 綿棒で基材表面に生じた煤(堆積物)をぬぐいとる。

5.成膜

装置 熱フィラメントCVD装置

雰囲気 H₂-1%CH₄

圧力 100Torr

温度 フィラメント温度 2180℃

基材温度 850℃

40 反応時間 15時間

6.研磨(共通) #800(30μm) レジンボンドダイヤモンドホイールで研磨

7.切削試験

使用機械 森精機製 旋盤

被削材 Al-18%Si

切削条件

切削速度 800m/分

切り込み 0.5mm

送り 0.1mm/回転

湿式・連続切削

50 工程別内容

1. 熱処理

図7は熱処理を施した同一の基材について析出物のあるところのないところの断面を上下において観察した2次電子像である。

上側(析出物のないところ)は熱処理を施してもWC粒子の間は結合相金属で満たされ空間は存在しない。

下側(下側より上側に向かった白い突出)では結合相金属の表面への移動(析出)とWC粒子の再配列が起こり、結合相金属の厚さが小さくなっている。また、析出物近傍ではWC粒子の再配列時に埋めきれなかった小さな空隙が存在している。つまり基材表面部の少なくとも表面より30 μ mの深さの範囲において、結合相金属の含有量は少なくなっており、かつWCの硬質結晶粒子間の間隙は狭小となり、基材の熱膨張係数はダイヤモンドの熱膨張係数に近くなって傾斜機能が形成されているものと思われる。

図8に熱フィラメントCVD装置により各種基材温度で熱処理を施したときの析出物発生数を示す。フィラメント温度:2200 $^{\circ}$ C、雰囲気ガス: H_2 -1% CH_4 (流量 H_2 :500ccm, CH_4 :5ccm)、フィラメントと基材との距離:10mmで1時間熱処理したとき析出物は顕著に現れ、1000 $^{\circ}$ Cを越えると激減する。

また、図9に析出物の粒径、数量の変化と熱処理時間の関係を示す。

装置は熱フィラメントCVD装置を用い、基材はJIS K10種超硬合金(WC-6%Co)、雰囲気ガス: H_2 -1% CH_4 (流量 H_2 :500ccm, CH_4 :5ccm,圧力:100Torr)、基材温度:950 $^{\circ}$ C、フィラメント温度:2200 $^{\circ}$ C、フィラメントと基材間の距離:10mmで行った。

析出物の発生数は50 μ m \times 50 μ mの面積で1時間に数十箇に達する。処理時間を長くすればその数は減少するが粒径は大きくなる。

図10は図8における950 $^{\circ}$ Cで熱処理をした基材表面の反射電子像である。反射電子像は原子番号の大きい元素ほど白く観察され、小さい元素ほど黒く観察される。写真の黒い点が析出物で、これを拡大し分析したものが図11のa,b,cであるが、析出物はCoが主成分なので黒く観察され、基材表面はWCであるので白く観察される。aは2次電子像、bはコバルトのK α 1のX線像、cはタングステンのLa α 1のX線像である。

これからメタン濃度1%における熱処理の最適条件は900~1000 $^{\circ}$ Cであり、熱処理時間を1時間行えば析出物が得られる。

メタンを流した状態での熱処理では、まず結合相金属上に無定形炭素の堆積が始まりこの場所で析出物の生成が始まる。さらに熱処理を続けると、析出物は無定形炭素で覆われてしまう。この状態になると、析出物の成長は止まるので、熱処理と除炭の工程を繰り返す。この工程を繰り返すうちに炭の堆積が減少し基材表面にダイヤモンドの発生が顕著に行われるようになる。

メタンを流さず水素だけとした雰囲気ガスで図9と同じ条件で2時間熱処理を行って、析出物を走査型電子顕微鏡で観察したところ、析出物は極めて少なかった。

このことから析出物を効率よく生成させるために炭素原子を供給することが必要であると考えられる。

析出物が無定形炭素に覆われると析出物の成長が止まり、除炭するとその成長が再度始まることから、析出物が熱フィラメントから放射される熱電子などの励起子にさらされることも析出物の成長に必要であると判断する。

励起子の存在が少ない間接加熱の真空炉(5 $\times 10^{-3}$ Torr)では1300 $^{\circ}$ Cに加熱することにより析出物が観察された。

このことから励起子の存在下では炭素の存在とあいまって結合相金属の表面への移動が起こりやすくなる。このとき、基材表面及び析出物が炭素雰囲気並びに雰囲気内の残存ガス等により汚染され、移動した結合相金属は半球状の析出物になるものと推察される。

熱電子にさらされ、プラズマの発生しやすい100Torr条件下で熱処理を行えば、900 $^{\circ}$ Cで析出物の生成が見られたが、励起子の少ない加熱炉では析出物の発生する温度が高くなる。従って、効率よく析出物を生成させるには、熱処理装置は熱フィラメントCVD装置が好ましいが、マイクロ波、電子ビーム、レーザービーム等の高エネルギーによる加熱法、その他の加熱法を採用してもよいことはいうまでもない。

7. 切削装置

図12は市販のダイヤモンド膜被覆工具によりアルミニウム合金(Al-18%Si)を500 μ m加工したときの工具切れ刃の2次電子像である。500 μ mの加工で被覆膜が剥離している。膜厚も10 μ m以下と薄く、基材表面の研削条痕がダイヤモンド膜の上に凹凸となって観察される。

図13は図9で1.5時間の熱処理を3回繰り返し、成膜を H_2 -1% CH_4 、基材温度850 $^{\circ}$ C、15時間で施したもので作製した工具で3500 μ m加工したときの刃先の2次電子像である。剥離はなく、逃げ面にわずかの摩耗が見られる。また、膜厚も厚いため基材表面の凹凸は膜の表面からはわからない。

図14は上記図13の工具を用い、同工具のすくい面と逃げ面を研磨して切削試験を行った結果を示すものである。なお、ここで逃げ面の膜厚は25 μ mに成膜し、研磨で15 μ mとした。図中市販品は図12の工具、超硬合金は第3の基材で、ダイヤモンドを被覆せず超硬合金をそのまま用いた工具の切削性能を示す。

図15は上記図14の研磨品と未研磨品の切削性能の比較を示す図表で、研磨により逃げ面摩耗が著しく低減されている。

図16は上記図15における本発明実施例の超硬質膜被覆部材をもって作製したドリルと、市販のダイヤモンドコーティングドリルとの性能比較を示した図表である。

11

図17は上記図15の未研磨品、つまり熱処理後析出物を残して成膜したものと、熱処理後、析出物を除去して成膜を $10\mu\text{m}$ 施したものととの切削性能の比較を示す図表である。

図18は本発明の実施例、比較例と従来法による成膜可能な膜厚の比較を示す図表である。

析出物を残存させたものにおいては、前述したようにダイヤモンド膜の基材界面側にコバルトが含有され、基材との熱膨張係数差による剥離が抑制される効果がさらに顕著となっている。析出物を除去するとこのさらなる効果はないが、従来の市販品に比較すれば遥かに優れている。

図において市販品は市販のダイヤモンドコーティングチップの膜厚を測定したものである。硼酸処理は発明者等が試作に成功した超合金基材を硼酸中に浸漬処理を施した後、ダイヤモンド膜を形成したものである。

実施例における析出物残存のものは、析出物がダイヤモンド成膜時に存在し、ダイヤモンドの核発生は析出物上にはなく、析出物上ではダイヤモンド状炭素等の生成*

12

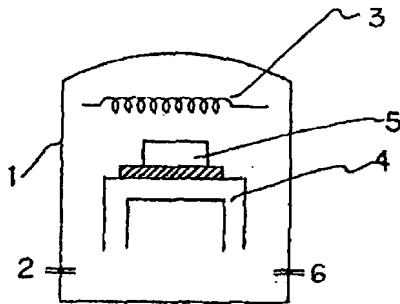
*が推測され、この部分ではダイヤモンドと基材が強固に付着していないものと考えられる。逆にこのことがダイヤモンド膜と基材との熱応力の緩和に寄与するものと考えられる。これがダイヤモンド膜中にも痕跡として残る効果と、析出物生成による超合金基材表面部の結合相金属の移動減少による熱膨張係数の傾斜機能の両方の効果を楽しんで、付着力が強く厚膜が可能となったものである。

析出物除去のものは、上記中基材表面部の結合相金属の移動減少の効果のみを有するもので、市販の従来法や硼酸処理の比較例よりは優れている。

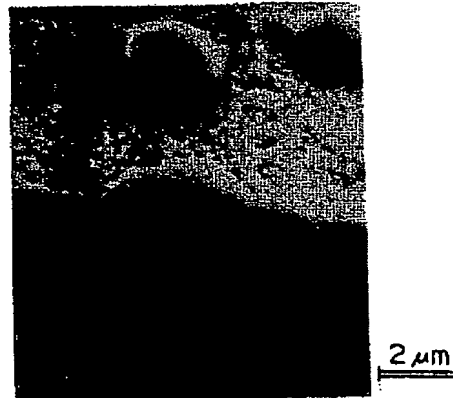
産業上の利用可能性

以上のように、本発明の超硬質膜被覆部材は従来殆ど不可能とされていた超合金基材上に化学的気相合成法によりダイヤモンド膜を付着力強く、厚く形成することを可能としたもので、切削耐摩工具、耐摩部品など、各種用途に使用される。しかもその製造においても熱処理と成膜は同一のCVD装置によって行うことができるので、工業生産に適し経済的である。

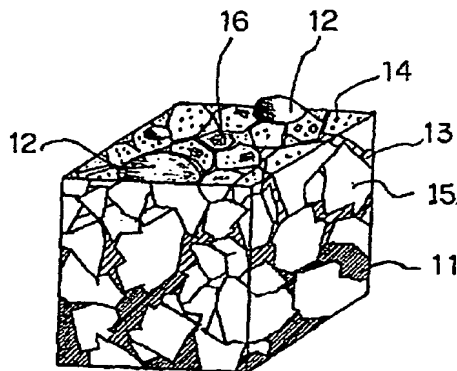
【第1図】



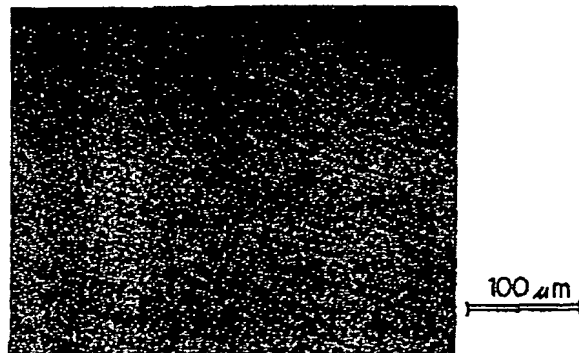
【第2図】



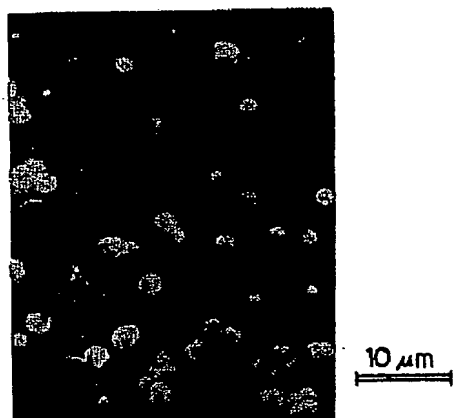
【第3図】



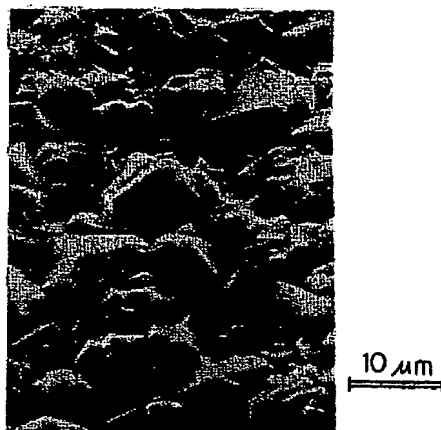
【第10図】



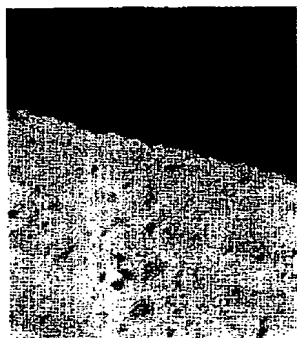
【第4図】



【第5図】

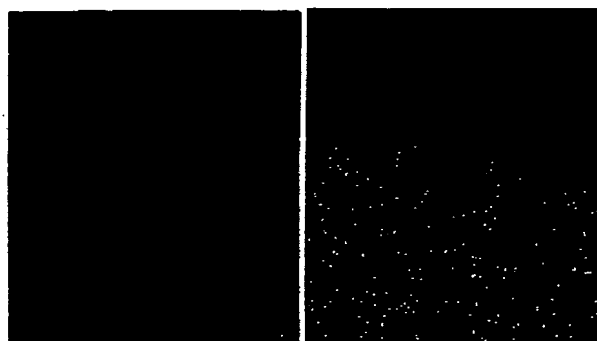
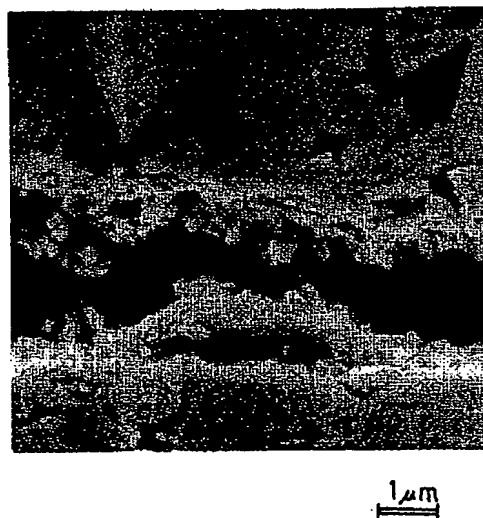


【第6図】



a

【第7図】

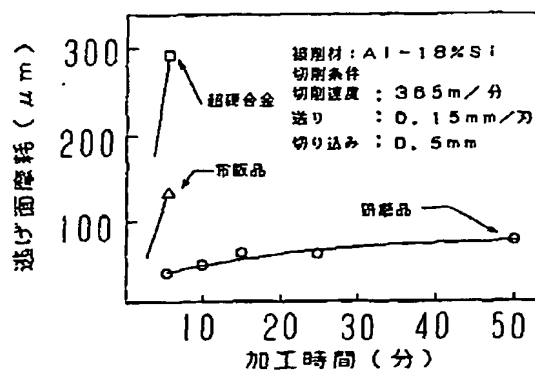


b

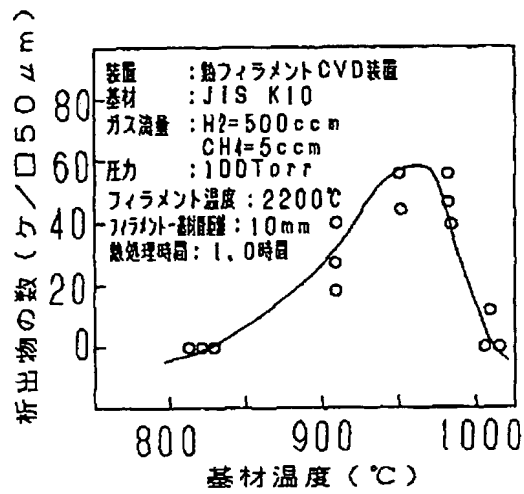
c

50 μm

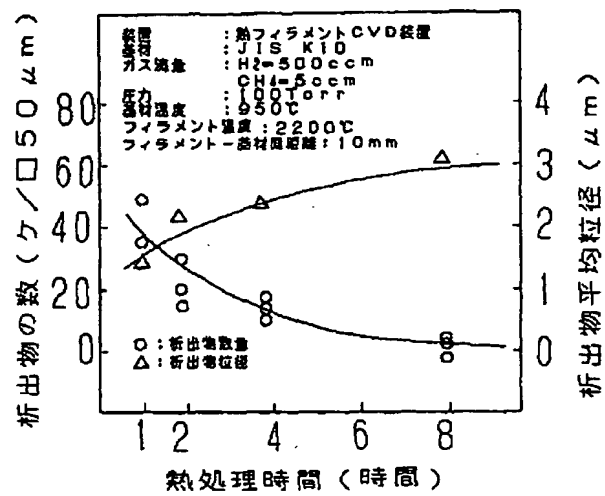
【第14図】



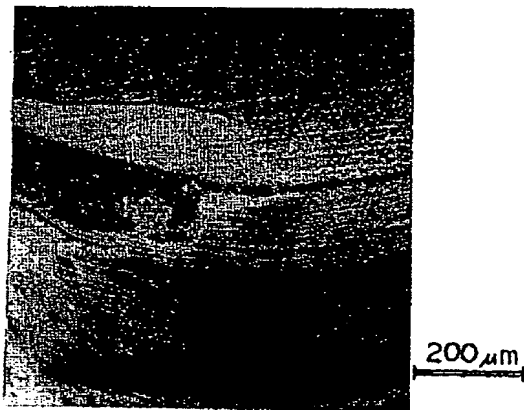
【第8図】



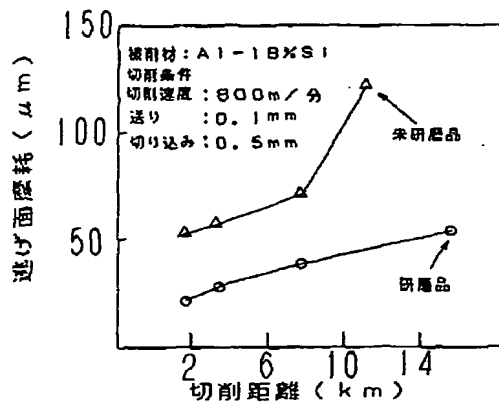
【第9図】



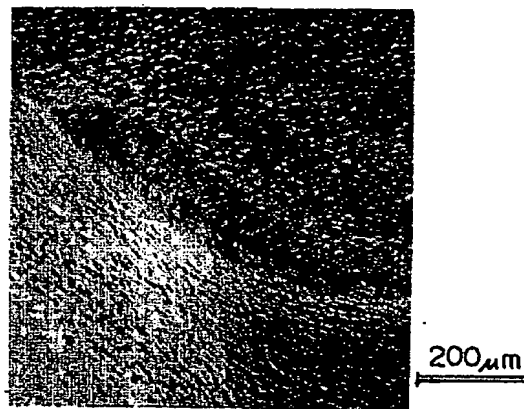
【第12図】



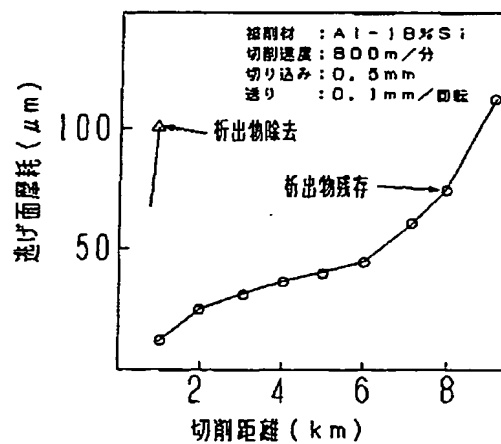
【第15図】



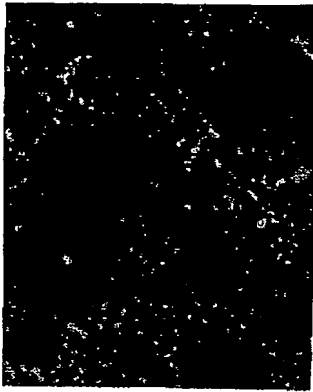
【第13図】



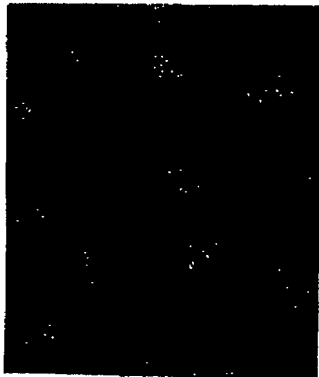
【第17図】



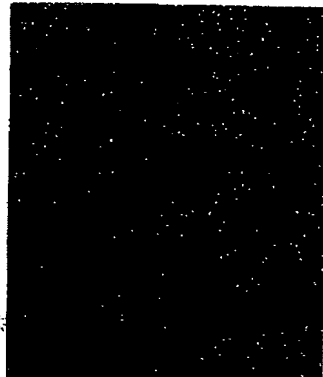
【第11図】



a



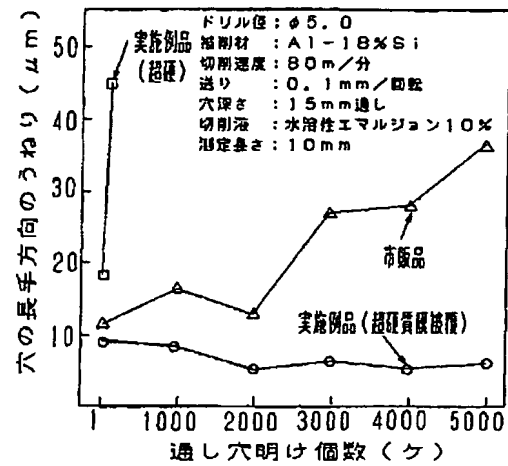
b



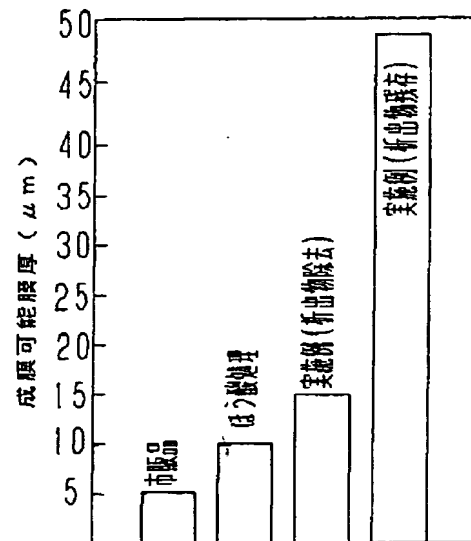
c

5 μ m

【第16図】



【第18図】



フロントページの続き

(72)発明者 原 昭夫
 大阪府堺市鳳北町2丁80番地 大阪ダイ
 ヤモンド工業株式会社内

(56)参考文献 特開 平3-219079 (J P, A)
 特開 平1-246361 (J P, A)
 特開 平1-103992 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)

C23C 16/02
 C23C 16/26
 C30B 29/04
 B23P 15/28

JP2772494B2

Publication number: JP2772494B2

Publication date: 1998-07-02

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: ***B23P15/28; C23C16/02;
C23C16/26; C30B29/04;
B23P15/28; C23C16/02;
C23C16/26; C30B29/04; (IPC1-7):
C23C16/02; B23P15/28;
C23C16/26; C30B29/04***

- european:

Application number: JP19930513987 19931208

Priority number(s): JP19930513987 19931208;
JP19920351955 19921208

Report a data error here

Abstract not available for JP2772494B2

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.